

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年11月 6日

出願番号

Application Number:

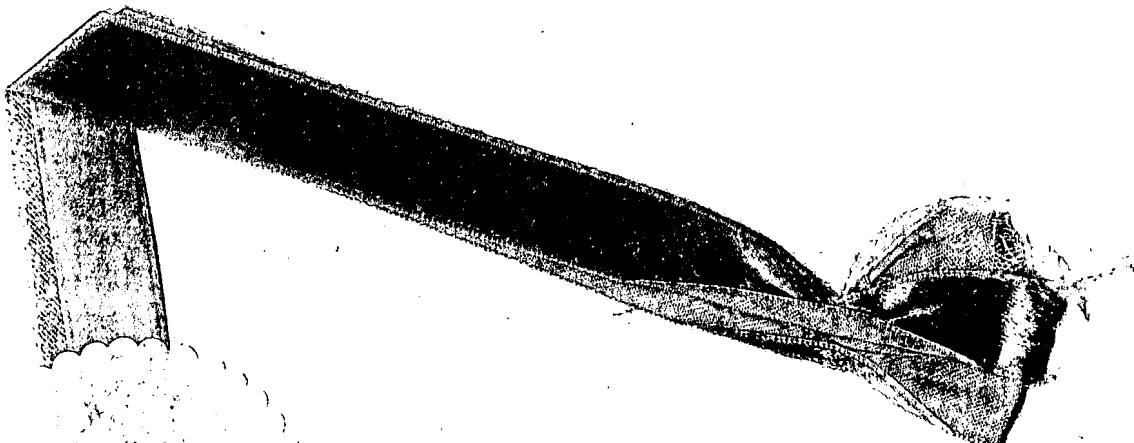
平成10年特許願第332047号

出願人

Applicant(s):



トキコ株式会社  
アトテック ジャパン株式会社



1999年12月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特平11-3087811

【書類名】 特許願

【整理番号】 C7076-0068

【提出日】 平成10年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D3/105/26

【発明の名称】 硬質クロムめっき方法および装置

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号 トキコ株式会社内

【氏名】 小林 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号 トキコ株式会社内

【氏名】 長沢 潤一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県額田郡幸田町六栗字下大迫1丁目6番地 アトテック ジャパン株式会社内

【氏名】 神谷 正市

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県額田郡幸田町六栗字下大迫1丁目6番地 アトテック ジャパン株式会社内

【氏名】 深谷 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県額田郡幸田町六栗字下大迫1丁目6番地 アトテック ジャパン株式会社内

【氏名】 山内 弘美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田1丁目18番9号 アトテック

ジャパン株式会社内

【氏名】 渡辺 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003056

【氏名又は名称】 トキコ株式会社

【特許出願人】

【郵便番号】 141

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田1丁目18番9号

【氏名又は名称】 アトテック ジャパン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩 経夫

【代理人】

【識別番号】 100093193

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 壽夫

【代理人】

【識別番号】 100104145

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

【代理人】

【識別番号】 100109690

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野塚 薫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018120

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質クロムめっき方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機スルfonyl酸系クロムめっき浴を使用して、始めに圧縮残留応力を有するクロム層を形成する下層クロムめっき処理を行い、しかる後、前記下層のクロム層上に引張残留応力を有するクロム層を積層形成する上層クロムめっき処理を行うことを特徴とする硬質クロムめっき方法。

【請求項2】 パルス電流を利用して下層クロムめっき処理を行うことを特徴とする請求項1に記載の硬質クロムめっき方法。

【請求項3】 めっき槽上を移動する複数のハンガーに被めっき物を装着し、前記ハンガーに設けられた給電ブラシをめっき槽に沿って配置したブスバに摺接させ、電源から前記ブスバに供給される電流を前記各ハンガーに均等に分配するようにした硬質クロムめっき装置において、前記ブスバを前記ハンガーの移動方向で分割し、前記ハンガーの移動方向前側のブスバをパルス電源に、該ハンガーの移動方向後側のブスバを直流電源にそれぞれ接続したことを特徴とする硬質クロムめっき装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質クロムめっき方法およびこの方法を実施するための装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

硬質クロムめっきは、硬質で摩擦係数の低い金属皮膜（クロム層）が得られることから、耐摩耗性を必要とする部品の工業用クロムめっきとして多用されている。ところで、汎用の硬質クロムめっきによれば、得られるクロム層に素地（金属母体）に達するクラックが多数存在するため、そのままでは耐食性に劣るものとなる。そこで従来、腐食環境下で使用される部品に対しては、前処理としてニッケルめっきや銅めっきを施してクロム層と同程度の膜厚の下地を形成し、この

下地の上に硬質クロムめっきを施すようにしていた。

【0003】

【発明が解決しようする課題】

しかしながら、上記したニッケルめっきや銅めっきを下地処理として施す対策によれば、めっき処理を工程を変えて2回行わなければならず、工程増加による生産性の低下並びに処理コストの上昇が避けられない、という問題があった。

【0004】

なお、一部では、めっき浴を変更してクロムめっきを施すことで、異なる結晶配向性を持つクロム層を二層に積層させ、クラックが素地に貫通することを防止する対策を採用しているが（例えば、特開平4-350193号公報参照）、この場合でも2工程処理を行うことには変わりはなく、根本的な解決には至らない。

また、他では、パルス電流を供給して、いわゆるパルスめっきを行うことで、クラック発生のないクロム層を得るようにしているが（例えば、特開平3-207884号公報参照）、この場合は、得られるクロム層の硬さがHV 800～900と、汎用の硬質クロムめっきで得られるクロム層の硬さ約HV1000に比べてかなり低く、耐摩耗性の点で問題を生じることとなって、上記同様に根本的な解決には至らない。

【0005】

本発明は、上記した従来の問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、2工程処理を行うことなくしかも耐摩耗性を犠牲にすることなく耐食性を大幅に向上せしめることができる硬質クロムめっき方法を提供し、併せてその方法を効率よく実施するための装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明の方法は、有機スルファン酸系クロムめっき浴を使用して、始めに圧縮残留応力を有するクロム層を形成する下層クロムめっき処理を行い、しかる後、前記下地のクロム層上に引張残留応力を有するクロム層を積層形成する上層クロムめっき処理を行うことを特徴とする。

このような硬質クロムめっき方法によれば、圧縮残留応力がクラック発生を抑制するので下層のクロム層はほとんどクラックのない組織となり、したがって、上層のクロム層に引張残留応力に起因するクラックが存在していても、腐食原因となる媒体が金属素地まで達せず、所望の耐摩耗性と耐食性とを確保することができる。

## 【0007】

本発明において、下層のクロム層が有する圧縮残留応力の程度は、あまり小さいと使用温度によっては引張残留応力に変化して亀裂発生の原因になる虞があるので、少なくとも-150 MPa 程度とするのが望ましい。また、上層のクロム層が有する引張残留応力の程度は、汎用の硬質クロムめっき処理で得られる任意の大きさとするが、現状では+300 MPa 程度が限度である。

本発明において、クロム層に圧縮残留応力を付与するにはパルス電流の利用が有効である。この場合、そのパルス電流による最大電流密度と最小電流密度の大きさや、最大、最小電流密度での保持時間を適宜選定して下層クロムめっき処理を行うことで、適当な大きさの圧縮残留応力をクロム層に付与することができる。

## 【0008】

一方、上記目的を達成するための本発明の装置は、めっき槽上を移動する複数のハンガーに被めっき物を装着し、前記ハンガーに設けられた給電ブラシをめっき槽に沿って配置したブスバに接続させ、電源から前記ブスバに供給される電流を前記各ハンガーに均等に分配するようにした硬質クロムめっき装置において、前記ハンガーの移動方向前側のブスバをパルス電源に、該ハンガーの移動方向後側のブスバを直流電源にそれぞれ接続する構成としたことを特徴とする。

このように構成した硬質クロムめっき装置においては、被めっき物を装着して移動するハンガーに対して、パルス電源と直流電源とが自動的に切り替えられ、パルスめっきを利用した硬質クロムめっきと汎用の硬質クロムめっきとを連続に行って、クラックのないクロム層とクラックの存在するクロム層とを効率よく積層形成することができる。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を添付図面に基いて説明する。

## 【0010】

図1は、本発明の一つの実施の形態としての硬質クロムめっき装置を示したものである。同図において、1は、例えばピストンロッド等の被めっき物Wを吊下げるためのハンガーで、ここでは、その多数が一定間隔でループ状に配列され、図示を略すレバートロリーまたはチェーンコンベア等の搬送手段により矢印F方向へエンドレスに移動するようになっている。ハンガー1の移動ライン下には、装着ステーション2、アルカリ電解脱脂槽3、めっき槽4、水洗槽5および離脱ステーション6がこの順序で配列され、めっき槽4はさらに、アルカリ電解脱脂槽3に隣接したエッティング処理槽4Aとめっき処理槽4Bとにより構成されている。

## 【0011】

また、アルカリ電解脱脂槽3、エッティング処理槽4Aおよびめっき処理槽4Bに沿ってそれぞれブスバ7、8、9が分割して配列され、めっき処理槽4Bに沿うブスバ9はさらに、エッティング処理槽4A側の前段ブスバ9Aと水洗槽5側の後段ブスバ9Bとに分割されている。これらブスバのうち、アルカリ電解脱脂槽3に対応するブスバ7、エッティング処理槽4Aに対応するブスバ8、めっき処理槽4Bに対応する後段ブスバ9Bにはそれぞれ直流電源10、11、13が接続され、また、めっき処理槽4Bに対応する前段ブスバ9Aにはパルス電源12が接続されている。

## 【0012】

一方、各ブスバ7、8、9A、9Bにはハンガー1に設けられた給電ブラシ14が摺接し、これにより各ハンガー1には対応する電源10、11、12、13から電流が均等に分配されるようになっている。また、アルカリ電解脱脂槽3およびエッティング処理槽4A内には、各槽単位で並列に接続した複数の陰極15、16がそれぞれ配設されると共に、めっき処理槽4B内には、前段ブスバ9Aおよび後段ブスバ9B単位で並列に接続した複数の陽極17、18が配設されており、これら陰極15、16および陽極17、18は対応する電源10、11、1

2、13と接続されている。なお、めっき処理槽4B内の陽極17、18と電源12、13との間にはそれぞれ電流計18a、18bが介装されている。

【0013】

以下、上記装置を用いて実施する硬質クロムめっき方法について説明する。

硬質クロムめっきの実施に際しては、先ず装着ステーション6においてハンガー1に被めっき物Wが装着され、被めっき物Wはハンガー1に吊下げられた状態でアルカリ電解脱脂槽3とエッティング処理槽4Aとに順次移送される。そして、アルカリ電解脱脂槽3において被めっき物Wを陽極とする脱脂処理が、エッティング処理槽4Aにおいて被めっき物Wを陽極とするエッティング処理がそれぞれ行われる。

【0014】

次に、被めっき物Wはめっき処理槽4Bに移送される。めっき処理槽4Bには、後に詳述する有機スルfonyl酸系クロムめっき浴が収納されており、ここで、被めっき物Wを陰極とする硬質クロムめっき処理が行われる。この硬質クロムめっき処理に際しては、先ず、パルス電源12から前段バスバ9Aおよび陽極17を介して被めっき物Wにパルス電流が供給され、いわゆるパルスめっきが行われる。このパルスめっきは、当該被めっき物Wを吊下支持するハンガー1の給電ブラシ14が前段バスバ9Aに接触している間、継続され、これにより被めっき物Wの表面には、図2に示すようにクラックのない均一なクロム層S<sub>1</sub>が形成される。その後、当該被めっき物Wを吊下支持するハンガー1の給電ブラシ14が後段バスバ9B上に乗り移り、直流電源13から後段バスバ9Bおよび陽極18を介して被めっき物Wに直流電流が供給され、汎用の硬質クロムめっき処理が行われる。この汎用の硬質クロムめっき処理は、当該被めっき物Wを吊下支持するハンガー1の給電ブラシ14が後段バスバ9Bに接触している間、継続され、これにより前記クロム層S<sub>1</sub>上には、同じく図2に示すように、多数のクラックCの存在するクロム層S<sub>2</sub>が積層形成される。なお、被めっき物Wは、その後、水洗槽5において水洗されて離脱ステーション6に至り、そこで、ハンガー1から取外される。

【0015】

すなわち、本実施の形態において硬質クロムめっき処理は、パルスめっきを利用した下層クロムめっき処理と汎用の硬質クロムめっきを利用した上層クロムめっき処理との2段処理で行われるようになっている。しかして、前記下層クロムめっき処理は、得られるクロム層 $S_1$ に圧縮残留応力を発生させるようにその条件が設定され、一方、前記下層クロムめっき処理は、得られるクロム層 $S_2$ に引張残留応力を発生させるようにその条件が設定される。このため、本実施の形態においては、上記有機スルfonyl酸系クロムめっき浴として、特公昭63-32874号公報に記載される、表1に示す成分組成のものを用いるようにし、かつ特に前記下層クロムめっき処理の条件として、図3に示すようなパルス波形を用いるようにしている。

## 【0016】

【表1】

成 分	配合量 (g/L)	
	適 当	好 適
クロム酸	100~450	200~300
硫酸塩	1~5	1.5~3.5
有機スルfonyl酸	1~18	1.5~12
ほう酸	0~40	4~30

## 【0017】

パルス波形は、図3に示すように最大電流密度 $I_U$ と最小電流密度 $I_L$ との間を交番し、かつ最大電流密度 $I_U$ と最小電流密度 $I_L$ とに所定時間 $T_1$ 、 $T_2$ 保持する形態となっている。この場合、最小電流密度 $I_L$ は、同図(A)に示すようにゼロ(オフ)に設定しても、あるいは同図(B)に示すように最大電流密度 $I_U$ とゼロとの間の任意の値に設定してもよく、また、保持時間 $T_1$ および $T_2$ は、同一の値に設定しても異なる値に設定してもよいものとなっている。本実施の形態においては、これら最大電流密度 $I_U$ および最小電流密度 $I_L$ 、並びにそれら

の電流密度に保持する保持時間  $T_1$  および  $T_2$  を適当に設定して下層クロムめっき処理を行い、得られたクロム層  $S_1$  (図2) に圧縮残留応力を発生させるようする。なお、この下層クロムめっき処理に続く上層クロムめっき処理に際しては、電流密度を一定にしてクロム層  $S_2$  に引張残留応力を発生させるようする。

## 【0018】

## 【実施例】

## 実施例1

JIS S25Cからなる鋼棒 (直径12.5mm, 長さ200mm) を供試材とし、めっき浴としてクロム酸250 g/L、硫酸2.5 g/L、有機スルファン酸8 g/L、ほう酸10g/Lの成分組成のものを用い、先ず浴温60°C、最大電流密度  $I_U = 120 \text{ A/dm}^2$ 、最小電流密度  $I_L = 0 \text{ A/dm}^2$  (図3のパターン(A))、最大電流密度  $I_U$  における保持時間 (オンタイム)  $T_1 = 100 \mu\text{s}$ 、最小電流密度  $I_L$  における保持時間 (オフタイム)  $T_2 = 200 \mu\text{s}$ 、周波数3.3 kHz の条件で下層クロムめっき処理を行い、供試材表面に厚さ3  $\mu\text{m}$  のクロム層  $S_1$  (図2) を形成した。次に、同じめっき浴中で、浴温60°C、電流密度120  $\text{A/dm}^2$  の条件で上層クロムめっき処理を行い、前記クロム層  $S_1$  の上に厚さ10  $\mu\text{m}$  のクロム層  $S_2$  (図2) を形成した。そして、このように硬質クロムめっき処理を終えた実施例材1について、下層のクロム層  $S_1$  の残留応力および表面硬さを測定すると共に、顕微鏡観察によりクラックの有無を調査し、さらにJIS Z2371による塩水噴霧試験を行って発錆の有無を観察した。

## 【0019】

## 実施例2

実施例1と同じ供試材およびめっき浴を用い、先ず浴温60°C、最大電流密度  $I_U = 120 \text{ A/dm}^2$ 、最小電流密度  $I_L = 60 \text{ A/dm}^2$  (図3のパターン(B))、オンタイム  $T_1 = 100 \mu\text{s}$ 、オフタイム  $T_2 = 200 \mu\text{s}$ 、周波数3.3 kHz の条件で下層クロムめっき処理を行い、供試材表面に厚さ10  $\mu\text{m}$  のクロム層  $S_1$  を形成した。次に、同じめっき浴中で、浴温60°C、電流密度60  $\text{A/dm}^2$  の条件で上層クロムめっき処理を行い、前記クロム層  $S_1$  の上に厚さ10  $\mu\text{m}$  のクロム層  $S_2$  を形成した。

そして、このように硬質クロムめっき処理を終えた実施例材2について、実施例1と同様の各種試験を行った。

#### 【0020】

##### 比較例1

実施例1と同じ供試材およびめっき浴を用い、オントイム $T_1 = 200 \mu\text{s}$ 、オフタイム $T_2 = 100 \mu\text{s}$ とする以外は実施例1と同じ条件で下層クロムめっき処理を行い、供試材表面に厚さ $3 \mu\text{m}$ のクロム層 $S_1$ を形成し、次に、実施例1と同じ条件で上層クロムめっき処理を行い、前記クロム層 $S_1$ の上に厚さ $10 \mu\text{m}$ のクロム層 $S_2$ を形成し、この処理を終えた比較材1について、実施例1と同様の各種試験を行った。

#### 【0021】

##### 比較例2

実施例1と同じ供試材およびめっき浴を用い、浴温 $60^\circ\text{C}$ 、電流密度 $120 \text{ A/dm}^2$ の一定条件でクロムめっき処理を行い、供試材表面に厚さ $20 \mu\text{m}$ のクロム層を形成し、この処理を終えた比較材2について、実施例1と同様の各種試験を行った

#### 【0022】

##### 比較例3

実施例2における下層クロムめっき処理と上層クロムめっき処理とを入れ替えて硬質クロムめっきを行い、この処理を終えた比較材3について、実施例1と同様の各種試験を行った。

#### 【0023】

##### 試験結果

表2に、上記実施例材1、2および比較材1～3についての各種試験結果を括して示す。

#### 【0024】

【表2】

試料区分	下層の 残留応力 ( MPa )	表面硬さ ( HV )	クラックの有無		発錆状況
			下層	上層	
実施例材 1	-330	1050	無	有	無 (300 h)
実施例材 2	-200	1050	無	有	無 (300 h)
比較材 1	+90	1050	有	有	有 (100 h)
比較材 2	+180	1050	有		有 (50 h)
比較材 3	+180	880	有	無	無 (300 h)

## 【0025】

表2に示す結果より、実施例材1、2では、下層のめっき層S<sub>1</sub>にそれぞれ-330 MPa、-200 MPaの大きな圧縮残留応力が発生しており、この結果として、下層のめっき層S<sub>1</sub>には何れもクラックは認められず、300 hまでの塩水噴霧試験によっても発錆は皆無となっている。また、表面硬さは、汎用の硬質クロムめっきで得られるめっき層と同等の硬さHV1050となっており、耐摩耗性の面でも十分な性能を発揮することが確認できた。

## 【0026】

これに対し、本実施例と同じ2段処理を行った比較材1では、パルスめっき条件の違いから下層のめっき層S<sub>1</sub>に引張残留応力が発生している。そして、この比較材1については、下層クロムめっき処理後と上層クロムめっき処理後の両時点でクラック発生状況を顕微鏡観察したところ、下層クロムめっき処理後のめっき層S<sub>1</sub>にはクラックが認められなかったが、上層クロムめっき処理を行った後の該めっき層S<sub>1</sub>にはクラックが認められた。これは、上層のめっき層に発生した大きな引張残留応力が下層のめっき層の引張残留応力を増大させるように作用したためと推量される。いずれにしろ、この比較材1では、下層と上層の双方のめっき層にクラックが存在するため、耐食性の低下が避けられないようになって

いる。

【0027】

また、同じ2段処理を行った比較材3は、その上層に、本実施例と同じパルス条件で形成しためっき層が存在するため、該上層のめっき層にはクラックが発生せず、結果として塩水噴霧試験でも十分なる耐食性を示しているが、表面硬さがHV 800と低くなっている、耐摩耗性の面で問題を生じる。

さらに、汎用の硬質クロムめっき同様に、電流密度一定の条件でクロムめっき処理を行った比較材2では、表面硬さは十分に高いものの、大きな引張残留応力の存在でそのめっき層の全体に多数のクラックが発生し、塩水噴霧試験において短時間で全面発生して、耐食性の面で大きな問題を生じる。

【0028】

【発明の効果】

上記したように、本発明に係る硬質クロムめっき方法によれば、圧縮残留応力を有するめっき層を下層として、その上に引張残留応力を有するめっき層を積層形成するので、クラックのない下層と硬質の上層との組合せにより、耐食性と耐摩耗性との双方を満足するクロムめっき層が得られる。また、同じめっき浴を用いて処理できるので、2工程処理を行う必要もなく、生産性の向上と処理費用の低減とに大きく寄与するものとなり、総じて本発明の利用価値は大なるものがある。

また、本発明に係る硬質クロムめっき装置によれば、パルス電源と直流電源とを自動的に切り替えて、パルスめっきを利用した硬質クロムめっきと汎用の硬質クロムめっきとを連続に行うことができるので、2層めっきを効率よく行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一つの実施の形態としての硬質クロムめっき装置の構造を示す平面図である。

【図2】

本発明の方法により得られためっき層の状態を示す模式図である。

【図3】

本発明に係るめっき処理におけるパルス波形の一例を示すグラフである。

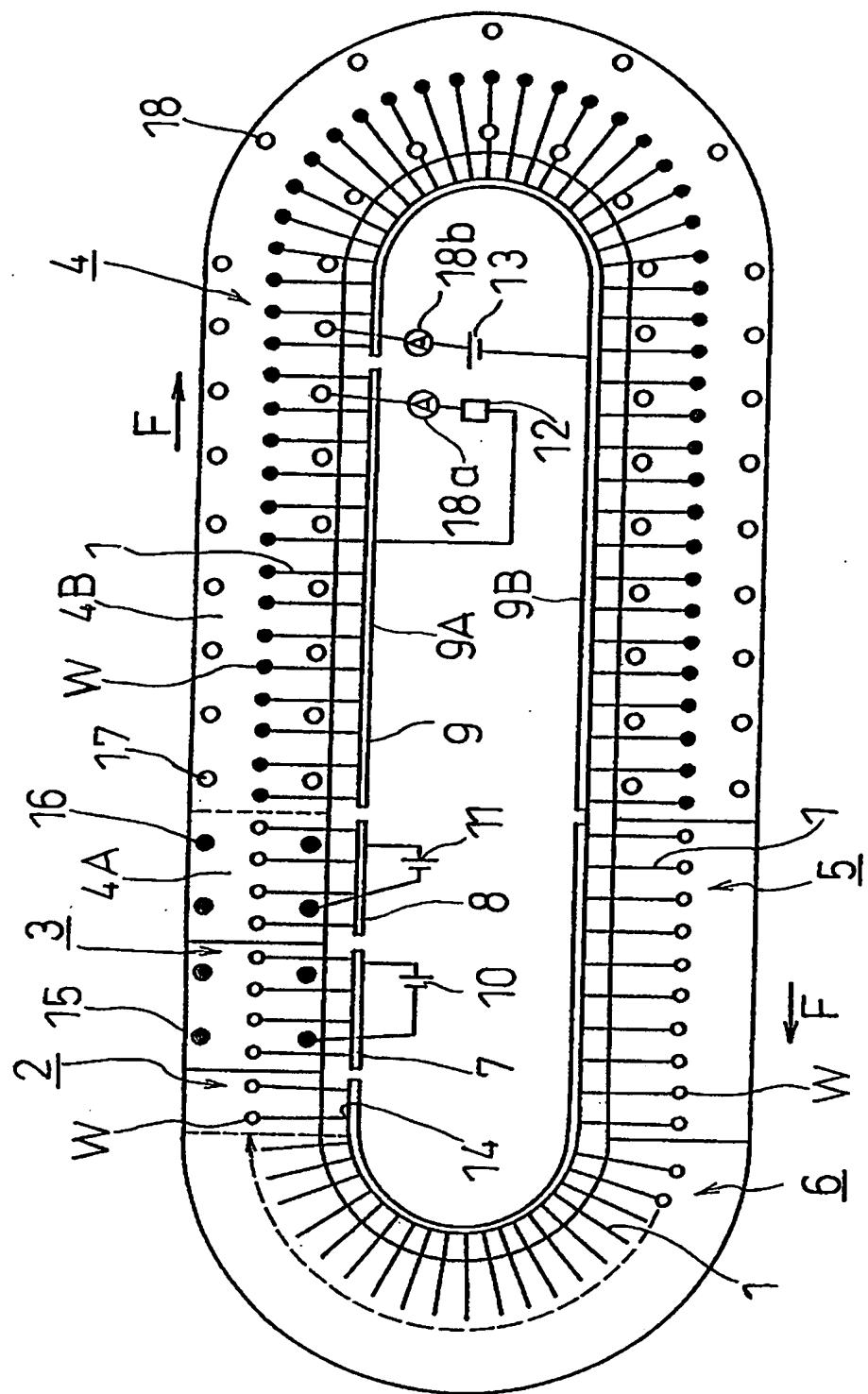
【符号の説明】

- 1 ハンガー
- 4 めっき槽
- 4 A エッチング処理槽
- 4 B めっき処理槽
- 9 ブスバ
- 9 A 前段ブスバ
- 9 B 後段ブスバ
- 12 パルス電源
- 13 直流電源
- 14 給電ブラシ
- W 被めっき物

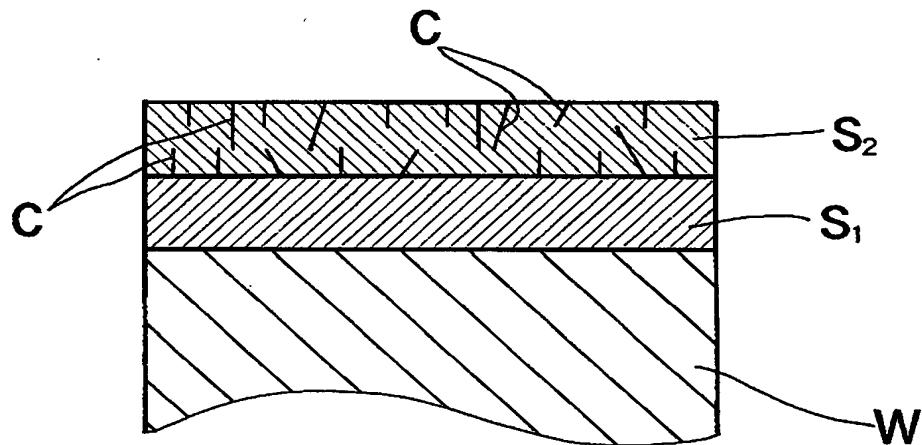
【書類名】

図面

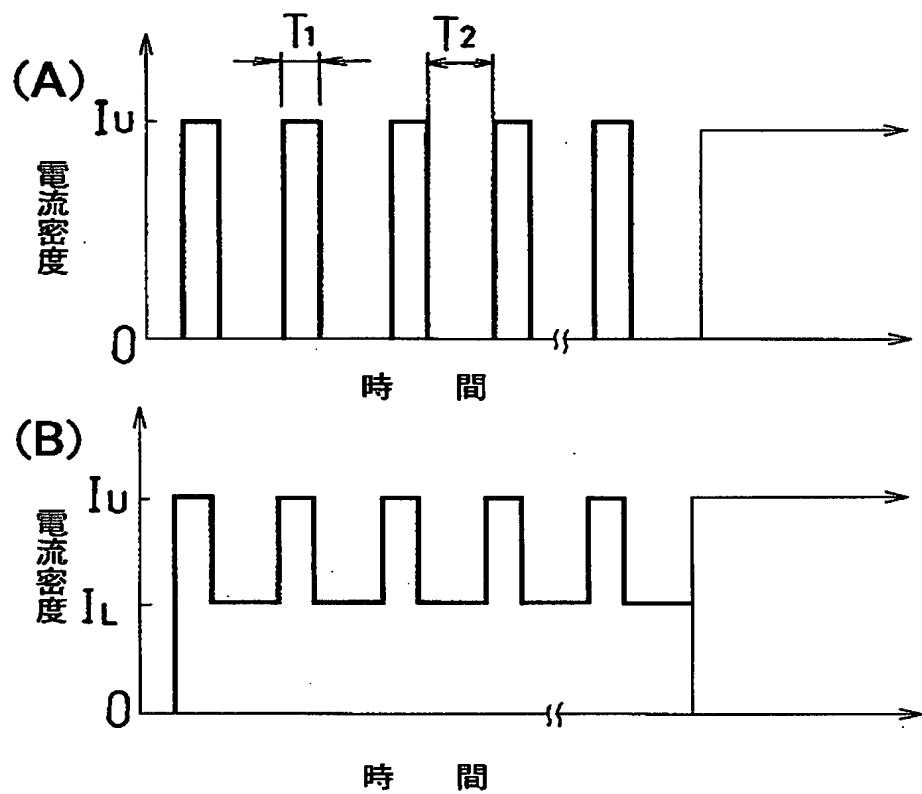
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【課題】 2工程処理を行うことなくしかも耐摩耗性を犠牲にすることなく耐食性を大幅に向上させることができる硬質クロムめっき方法を提供する。

【解決手段】 めっき処理槽4Bに沿って配置したブスバ9を前段ブスバ9Aと後段ブスバ9Bとに分割し、始めに、パルス電源12から前段ブスバ9Aを介してハンガー1に吊下支持された被めっき物Wにパルス電流を供給して、クラックのないクロム層を形成し、次に、直流電源13から後段ブスバ9Bを介して被めっき物Wに直流電流を供給して、クラックの存在する汎用のクロム層を積層形成し、下層のクロム層により耐食性を、上層のクロム層により耐摩耗性をそれぞれ確保する。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
 【訂正書類】 特許願

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003056  
 【住所又は居所】 川崎市川崎区東田町8番地  
 【氏名又は名称】 トキコ株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 598161130  
 【住所又は居所】 東京都品川区西五反田1丁目18番9号  
 【氏名又は名称】 アトテック ジャパン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100068618  
 【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スクエアB館  
 【氏名又は名称】 萩 経夫

## 【代理人】

【識別番号】 100093193  
 【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スクエアB館

【氏名又は名称】 中村 壽夫

## 【代理人】

【識別番号】 100104145  
 【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スクエアB館

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

## 【代理人】

【識別番号】 100109690  
 【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スクエアB館 専特許事務所内

【氏名又は名称】 小野塚 薫

出願人履歴情報

識別番号 [000003056]

1. 変更年月日 1997年 4月24日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 川崎市川崎区東田町8番地  
氏 名 トキコ株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [598161130]

1. 変更年月日 1998年11月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区西五反田1丁目18番9号

氏 名 アトテック ジャパン株式会社